

①

Int. Cl.:

C 07 c, 63/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

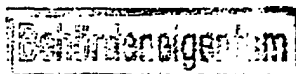
DEUTSCHES PATENTAMT



②

Deutsche Kl.:

12 a, 14



⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1 793 267

Aktenzeichen: P 17 93 267.I

Anmeldetag: 23. August 1968

Offenlegungstag: 17. Februar 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Friedrichsen, Wilhelm, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Göhre, Otto, Dr., 6901 Wilhelmsfeld

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 22. 1. 1970

DI 1 793 207

2 72 209 808/1813

10/90

ORIGINAL INSPECTED

Unsere Zeichen: O.Z. 25 742 MI/Fe

Ludwigshafen/Rhein, den 22.8.1968

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren  
und Dicarbonsäureanhydriden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden, insbesondere von Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid durch Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzol bzw. o-Xylol oder Naphthalin, mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an Vanadinpentoxid enthaltenden Festbettkatalysatoren bei 350 bis 500 °C in der Gasphase.

Dieses Verfahren, soweit es nicht die hier beschriebene und beanspruchte Verbesserung betrifft, ist allgemein bekannt und wird in zahlreichen, meist durch den Katalysator bedingten Varianten großtechnisch ausgeführt.

All diesen Verfahrensweisen ist gemeinsam, daß ein Gemisch aus Luft als Sauerstoff enthaltendem Gas und dem zu oxydierenden Kohlenwasserstoff durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet wird, in welchen sich der fest angeordnete

372/453/68

209808/1813

-2-

GEFÖRDET DABEIM

Katalysator befindet. Die Außenwand der Rohre wird mittels eines strömenden Wärmeaustauschmediums - meist einer Salzschnmelze - auf der dem jeweiligen System entsprechenden Reaktionstemperatur gehalten.

Dieses Verfahren hat in all seinen Ausführungsformen den Nachteil, daß sich störende Nebenprodukte bilden, welche sich von den gewünschten Verfahrensprodukten nur schwer abtrennen lassen. Diese Nebenprodukte, insbesondere Aldehyde oder speziell Phthalid bei der Phthalsäureanhydridherstellung, beeinträchtigen die Qualität der Hauptprodukte schon in sehr geringer Konzentration.

Das Problem, die Entstehung der Nebenprodukte zu verhindern oder ihre Bildung zumindest weitgehend zurückzudrängen, konnte bisher noch nicht befriedigend gelöst werden. Führt man die Gesamtreaktion unter schärferen Bedingungen aus - etwa bei höheren Temperaturen, mit wirksameren Katalysatoren und/oder bei längeren Verweilzeiten - vermindert sich zwar erwartungsgemäß die Menge der Nebenprodukte, jedoch sinkt auch die Ausbeute am Hauptprodukt, so daß der Nachteil hierbei insgesamt noch größer wird.

Bekanntlich entsteht im ersten Drittel der Katalysatorschicht nach Eintritt des Luft-Kohlenwasserstoff-Gemisches die höchste Temperatur, die als hot spot bezeichnet wird. Man ist bestrebt, die Temperatur der Salzschnmelze zwischen etwa 390 und 410 °C zu halten, damit der hot spot 500 °C nicht übersteigt.

Bei einer niedrigen Belastung des Katalysators, z. B. 2000 - 4000 m<sup>3</sup> Luft pro Stunde, wird man auf diese Weise reine Produkte erhalten. Um aber eine sehr lange Lebensdauer des Katalysators zu gewährleisten, wird man vorteilhaft einen hot spot von etwa 460 - 475 °C wählen. Dabei lassen sich aber oftmals keine reinen Produkte erzielen.

Wird andererseits die Belastung des Katalysators hoch gewählt (über 4000 m<sup>3</sup> Luft pro Stunde), so ist es notwendig, die Salzbadtemperatur zu erhöhen, um einen höheren hot spot zu erreichen, der meist über 500 °C liegt. Dabei findet aber eine starke Verbrennung, ein Ausbeuteabfall und eine Verringerung der Lebensdauer des Katalysators statt.

Daraus ist ersichtlich, daß mit einer Temperaturerhöhung allein zu große Nachteile verbunden sind.

Es wurde nun wider Erwarten gefunden, daß das Auftreten der geschilderten Nachteile vermieden wird, wenn man die Reaktion so führt, daß das Reaktionsgemisch während der Kontaktzeit am Katalysator erst nach Passieren des ersten Drittels der mit dem Katalysatoren gefüllten Reaktorröhren schärferen Reaktionsbedingungen ausgesetzt wird, und zwar bis zu einer oberen Grenze, welche durch eine Temperaturerhöhung des Wärmeaustauschmediums um etwa 5 - 50 °C, insbesondere 10 - 45 °C, festgelegt wird oder dieser entspricht.

Schärfere Reaktionsbedingungen können durch folgende für sich allein genommene oder kombinierte Maßnahmen bewirkt werden:

- a) durch Temperaturerhöhung des Wärmeaustauschmediums in einer oder mehreren Stufen. Diese Maßnahme erfordert getrennte Kreisläufe des Wärmeaustauschmediums und dient u. a. auch für Vorversuche zur exakten quantitativen Erfassung der geforderten schärferen Reaktionsbedingungen;
- b) durch Erhöhung der Wirksamkeit des Katalysators mit der Strömungsvorrichtung des Reaktionsgemisches. Die Wirksamkeit erhöht sich mit dem Vanadinpentoxidgehalt, so daß man die Reaktionsröhren lediglich in Strömungsrichtung nacheinander mit Katalysatoren steigenden Vanadinpentoxidgehaltes zu beschicken braucht;
- c) durch Erhöhung der Verweilzeit der Reaktionsgase, indem man längere Rohre oder Rohre zunehmender lichter Weite verwendet;
- d) durch Senkung des Wärmedurchgangs vom Inneren zum Äußeren der Reaktionsröhren, indem man diese mit einem Wärmeisolator versieht;
- e) durch Nachreaktion in einen zweiten Reaktionsraum bei höheren Temperaturen und/oder mit wirksameren Katalysatoren und/oder bei längeren Verweilzeiten.

Alle diese Maßnahmen lassen sich außerdem noch dadurch verstärken, wenn man das Wärmeaustauschmedium nicht, wie bisher ausschließlich üblich, entgegen, sondern gleichgerichtet zu den Reaktionsgasen strömen läßt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich alle Sorten von Röhrenbündelreaktoren, und zwar bei Methode (a) nach Unterteilung des Raumes für das Wärmeaustauschmedium in zwei oder mehr Bereiche, bei Methode (b) unmittelbar, bei Methode (c) durch Verlängerung der Röhren und damit des Reaktors oder durch Verbreiterung um rund 50 bis 100 % ihres ursprünglichen Querschnittes stetig (konische Röhren) oder in ein oder mehreren Stufen und bei Methode (d) durch innere oder äußere Isolierung der Röhren, z. B. mit Asbest, wobei das Isoliermaterial durch eine Mantelröhre gehalten wird.

Bei Wahl der Methode (b) kann man entweder die Schichtdicke des Katalysatorträgers an katalytischer Masse erhöhen oder bei gleichbleibender Schichtdicke den Gehalt an Vanadinpentoxid steigern.

Enthält die katalytische Masse nur wenige Prozent, z. B. 1 bis 6 % Vanadinpentoxid, so kann die Menge bis 500 %, vorteilhaft 50 bis 300 %, gesteigert werden. Bei größerem Vanadiningehalt in der Masse wird man nur eine bescheidene Erhöhung, z. B. um 5 bis 80 %, vornehmen.

Ebenso kann man einen Träger, der mit 3 bis 10 % einer katalytischen Masse versehen ist, im nachfolgenden Teil mit einer um 20 bis 70 % größeren Menge beschichten.

So kann man mehrere hintereinandergeschaltete Öfen verwenden, die Katalysatoren mit steigendem Vanadingshalt besitzen.

Im allgemeinen fällt auf einer Katalysatorstrecke von 3 m je nach der Menge des durchgesetzten Luft-Kohlenwasserstoff-Gemisches die Temperatur nach dem hot spot um 60 - etwa 110 °C bereits nach 45 - 100 cm ab. Mit Hilfe der Maßnahmen (a) und (d) kann man diesen Abfall auf eine Strecke von 1 m - 2.50 m verzögern.

Als Reaktor für die Nachreaktion gemäß Methode (e) verwendet man zweckmäßigerweise einen Schachtofen, da bei ihm die Reaktionsbedingungen so eingestellt werden können, daß keine Kühlung mehr erforderlich ist. Es können mehrere Röhrenöfen mit einem Schachtofen verbunden sein.

Der nachgeschaltete Schachtofen hat den Vorteil, daß die Oxidation im Röhrenofen mit hohen Durchsätzen, z. B. 8000 - 12 000 m<sup>3</sup>/h Luft und 40 - 60 g/m<sup>3</sup> Kohlenwasserstoff und einem niederen hot spot von etwa 460 - 470 °C durchgeführt werden kann. Dadurch wird der Katalysator geschont.

Der Schachtofen kann mit Katalysatorteilchen gefüllt sein, di

entweder einen kleineren Durchmesser oder eine größere oder kleinere Schichtdicke als diejenigen im Röhrenofen aufweisen. Mitunter ist es ratsam, die austretenden Gase an dem Röhrenofen vor Eintritt in den Schachtofen durch Wärmeaustauscher auf niedrigere Temperatur, z. B. 280 - 350 °C, abzukühlen.

Allen Verfahrensweisen (a) bis (d) ist gemeinsam, daß die Reaktion im ersten Röhrendrittel des Reaktors den bekannten Verfahren gleicht und daß die sich daran anschließenden erfindungsgemäßen Abweichungen relative Abweichungen im Verhältnis zum jeweiligen "Grundverfahren" sind. Eine absolute Kennzeichnung der erfindungsgemäßen Verfahrensverbesserung - etwa durch Angabe der Katalysatorzusammensetzungen gemäß Methode (b) - ist daher nicht möglich. Sie ist jedoch auch entbehrlich, denn die Übertragung der neuen Lehre auf konkrete Ausführungsformen erfordert lediglich einige einfache Vorversuche, zweckmäßigerweise unter Anwendung der Methode (a). Je niedriger der hot spot gewählt wird, eine desto größere Temperaturerhöhung wäre notwendig.

In chemisch-wissenschaftlicher Hinsicht bedeutet die neue Lehre allgemein, daß der Temperaturabfall nach dem Temperaturmaximum (hot spot) in Höhe des ersten Röhrendrittels des sogenannten Temperaturprofils des Festbettkontaktes gemildert wird; die Temperaturen des Temperaturprofils sind die Temperaturen, welche im Inneren der Röhren, also in der Kontaktmasse, auftreten.



Besonders wichtige Beispiele für Oxydationsreaktionen, bei denen sich Ausbeute und Reinheit des gewünschten Verfahrensproduktes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verbessern lassen, sind die partielle Oxydation von Naphthalin und vor allem o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid und daneben auch von 1,2,4-Trialkylbenzolen oder 8-Alkylnaphthalinen zu Trimellithsäure(-anhydrid) und von Benzol zu Maleinsäureanhydrid mit Luft als Sauerstoff enthaltendem Gas.

Im Falle der Herstellung von Phthalsäure-, Trimellithsäure- und Maleinsäureanhydrid wird hauptsächlich die Bildung von Verbindungen mit Phthalid- bzw.  $\delta$ -Hydroxycrotonsäurelactonstruktur zurückgedrängt. Phthalid als Nebenprodukt des Phthalsäureanhydrids ist vor allem in seiner Eigenschaft als monofunktionelle Verbindung störend, da es den Kettenabbruch bei Polykondensationen des Phthalsäureanhydrids mit bifunktionellen Alkoholen bewirkt. Außerdem verschlechtern andere nicht durchoxydierte Produkte, wie Aldehyde, den Hitzefarbstest.

Die Luft/Kohlenwasserstoffgemische haben die übliche Zusammensetzung, und zwar etwa 40 bis 60 g/Nm<sup>3</sup>; bevorzugt arbeitet man unterhalb der Explosionsgrenze.

Als Katalysatoren kommen Vanadinverbindungen in Betracht, die in einer Schmelze von Ammonrhodanid gelöst sind. Vorteilhaft kommen hauptsächlich Vanadinpentoxid enthaltende Trägerkataly-

satoren auf inerten Stoffen in Betracht. Das Vanadin kann in Form von Oxalaten, Formiaten, Acetaten, Chloriden, Sulfaten oder als Ammonsalz, Aminsatz, Amidinsalz oder als Ester der Vanadinsäure sowie als Komplexsalz organischer oder anorganischer Säuren verwendet werden.

Als Träger verwendet man vorzugsweise nicht poröse Stoffe mit einer inneren Oberfläche bis zu  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Man kann auch porige Stoffe mit einer inneren Oberfläche von etwa  $30 - 400 \text{ m}^2/\text{g}$  verwenden. Es kommen folgende Stoffe in Betracht: Porzellan, natürliche oder künstliche Silikate, wie Aluminium-, Magnesium-, Zink- oder Zirkonsilikat sowie Siliciumcarbid, Magnesiumoxid, Bimsstein, Kieselsäure, Quarz, Titandioxid (Anatas oder Rutil), Ceroxid, Tonerde oder Gemische dieser. Die Träger können auch vor ihrer Verwendung gesintert oder geschmolzen sein, wie z. B. die Silikate oder die Tonerde. Die Träger verwendet man im allgemeinen in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von  $4 - 12 \text{ mm}$ . Auch als Körner, Pillen, Kegel, Ringe oder Sterne sind sie geeignet. Man kann auch die Trägersubstanz mit der Vanadinverbindung vermischen und formen. Besonders geeignet sind Vanadinpentoxid und Titandioxid in der aktiven Masse enthaltende Trägerkatalysatoren von etwa  $4 \text{ bis } 12 \text{ mm}$  Teilchendurchmesser. Solche Katalysatoren, die sich hervorragend zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und Naphthalin eignen, sind z. B. in der französischen Patentschrift 1 480 078 beschrieben. Die aktive Masse setzt sich hierbei vorteilhaft aus 2 bis 25 Gew.-%

Vanadinpentoxid und 98 bis 75 % Titandioxid sowie eventuell Spuren weiterer Metallverbindungen zusammen. Der Anteil der aktiven Masse am Gesamtgewicht des Katalysators soll etwa 1 bis 12 % betragen, wobei hierunter der Anteil des Vanadinpentoxids 3 % nicht übersteigen soll. Hinsichtlich Methode (b) gelten diese Angaben für das Grundverfahren.

Als weitere Zusätze zu der katalytischen Masse haben sich die Verbindungen von Zirkon, Lithium, Aluminium und Phosphor, letztere zweckmäßig als Phosphorsäure, in einer Menge von etwa 0,05 - 50 Gew.-%, insbesondere 0,05 - 20 %, vorzugsweise 0,05 - 5 Gew.-%, bewährt. Man kann dem Katalysator ferner noch Verbindungen von Zinn, Chrom, Molybdän, Wolfram, Silber, Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt in einer Menge von 0,2 - 25 %, insbesondere 0,2 - 15 %, zugeben.

Je nach der Aktivität der Katalysatoren füllt man diese in 2 bis 4 m lange Reaktionsrohre von 18 bis 32 mm lichter Weite, sofern nach dem ersten Drittel keine größeren Querschnitte gemäß Methode (c) erforderlich werden. Pro Reaktionsrohr und pro Stunde leitet man etwa 3 500 bis 12 000 l des Kohlenwasserstoff/Luftgemisches durch den Reaktor. Die Aufarbeitung des den Reaktor verlassenden Gasgemisches erfolgt wie üblich.

Als Wärmeaustauschmedien eignen sich vornehmlich Salzschnmelzen, z. B. Schmelzen von Mischungen aus Kaliumnitrat und Natrium-

nitrat. Diese Schmelzen verwendet man auch bei den herkömmlichen Verfahrenswegen, so daß sich nähere Ausführungen hierüber erübrigen.

Es ist bemerkenswert, daß die erfindungsgemäße Weiterreaktion nicht auf Kosten einer Totaloxydation des Hauptproduktes geht, sondern daß die Nebenprodukte niederen Oxydationsgrades zu den Säuren oder Anhydriden oxydiert werden.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol leitet man stündlich ein 140 °C heißes Gemisch aus 5100 m<sup>3</sup> Luft und 200 g 95 %iges o-Xylol durch ein mit Trägerkatalysator gefülltes Eisenrohr von 1 m Länge und 25 mm lichter Weite. Im Gegenstrom zu dem Gasgemisch wird eine Salzschnelze von 385 °C geleitet, die außerhalb des Ofens gekühlt wird. Unmittelbar unterhalb dieses Ofens befindet sich ein zweites mit dem gleichen Katalysator gefülltes Rohr von zwei Meter Länge und einer lichten Weite von 25 mm. Dieses Rohr befindet sich in einer Salzschnelze von 410 °C.

Die Ausbeute an reinem destilliertem Phthalsäureanhydrid beträgt 115 Gew.-% (auf reines o-Xylol berechnet). Der Phthalid-Gehalt ist 0,004 Gew.-%.

Zur Herstellung des Katalysators besprüht man 2500 g Porzellan-

kugeln von 6 mm Durchmesser in einer auf 300 °C erhitzten Dragiertrommel mit 400 g einer wässrigen Suspension enthaltend 42,5 g Formamid, 18,7 g Oxalsäure, 8,5 g Vanadinpentoxid, 133 g Anatas und 1 g saures Ammonphosphat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Der Anteil der aktiven Masse im Trägerkatalysator beträgt 4 Gew.-%. Der Anteil an Vanadinpentoxid ist 0,24 Gew.-%. Die mittlere Schichtdicke der Katalysatormasse ist ungefähr 0,05 mm. Nach dem Dragieren wird der Katalysator 2 Stunden im Luftstrom auf 450 °C erhitzt.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol leitet man stündlich ein Gemisch aus 6,8 m<sup>3</sup> Luft und 270 g 98 %igem Xylol durch ein mit Trägerkatalysatoren gefülltes Eisenrohr von 3 m Füllhöhe und 25 mm lichter Weite, welches sich in einem 388°C heißen Salzbad befindet.

Die in Strömungsrichtung der Gase erste Hälfte des Rohres ist mit einem vanadinpentoxidhaltigen Trägerkatalysator I beschickt, der 6 % seines Gewichtes an aktiver Masse enthält, und der Katalysator II in der zweiten Hälfte weist 8 % aktive Masse auf.

Die Ausbeute an reinem bereits destilliertem Phthalsäureanhydrid beträgt 110,5 Gew.-%, berechnet auf reines o-Xylol (d. h. 100 kg reines o-Xylol würde 110,5 kg Phthalsäureanhydrid liefern), und der Gehalt an Phthalid liegt unter der Nachweisgrenze.

Arbeitet man unter den angegebenen Bedingungen, jedoch nur mit Katalysator I, so ist der Phthalidgehalt 0,07 %.

Bei alleiniger Verwendung von Katalysator II sinkt die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid auf 109 Gew.-%.

Der Übergang von Katalysator I auf Katalysator II entspricht einer Erhöhung der Salzbadtemperatur von 388 auf 420 °C im Raum des Katalysators II.

Die aktive Masse der verwendeten Trägerkatalysatoren bestand aus rund 6 % Vanadinpentoxid und 94 % Anatas. Sie wurde in Form einer Suspension aus 350 Gewichtsteilen Wasser, 42,5 Teilen Formamid, 18,7 Teilen Oxalsäure, 8,5 Teilen Vanadinpentoxid und 133 Teilen Anatas auf Magnesiumsilikatkugeln von 7 mm Durchmesser aufgebracht, welche auf 300 °C erhitzt waren. Die Fixierung der aktiven Masse auf dem Träger erfolgte durch 3-stündiges Erhitzen im Luftstrom bei 450 °C.

### Beispiel 3

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol leitet man stündlich ein Gemisch aus 8,5 m<sup>3</sup> Luft und 340 g 98 %igem o-Xylol durch ein mit Trägerkatalysatoren beschicktes Eisenrohr von 2,2 m Füllhöhe, welches sich in einem 400 °C heißen Salzbad befindet.

Die in Strömungsrichtung der Gase ersten 1,2 m des Rohres haben eine lichte Weite von 25 mm und die lichte Weite des restlichen Meters beträgt 45 mm. In diesem Rohrabschnitt beträgt die Verweilzeit der Gase rund das 3-fache der Verweilzeit in einem gleichlangen Rohr von 25 mm lichter Weite.

Als Katalysator dient der Katalysator I von Beispiel 2.

Die Ausbeuten an reinem bereits destilliertem Phthalsäureanhydrid beträgt 109 Gew.-%, und der Gehalt an Phthalid liegt unter der Nachweisgrenze.

Arbeitet man unter den angegebenen Bedingungen, jedoch mit einem Rohr von durchgehend 25 mm lichter Weite, so beträgt die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid 107 Gew.-% und der Phthalidgehalt 0,5 %.

Die Verwendung eines Rohres von durchgehend 45 mm lichter Weite ist wegen mangelnder Wärmeabfuhr nicht möglich.

Der Übergang vom Rohrdurchmesser 25 mm zu dem Durchmesser von 45 cm entspricht einer Erhöhung der Salzbadtemperatur von 400 auf 430 °C für den Raum des weiteren Rohres.

#### Beispiel 4

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol leitet man

stündlich ein auf  $140^{\circ}\text{C}$  vorgeheiztes Gemisch aus  $8,5\text{ m}^3$  Luft und  $340\text{ g}$  95 %igem o-Xylol durch ein mit Trägerkatalysatoren gefülltes Eisenrohr von  $3\text{ m}$  Füllhöhe und  $25\text{ mm}$  lichter Weite, welches sich in einem  $410^{\circ}\text{C}$  heißen Salzbad befindet.

Dieses Rohr besitzt von der Länge  $1\text{ m}$  ab (in Strömungsrichtung der Gase gerechnet) im Inneren ein  $1,6\text{ m}$  langes Rohrstück von  $0,5\text{ mm}$  Stärke. Zwischen beiden Rohrstücken befindet sich eine  $1\text{ mm}$  Isolierungsschicht aus Asbest.

Der hot spot beträgt  $490^{\circ}\text{C}$ . Danach fällt die Temperatur auf  $478^{\circ}\text{C}$  ab. Im isolierten Teil steigt die Temperatur auf  $483^{\circ}\text{C}$  an und fällt am Ende der Isolation auf  $423^{\circ}\text{C}$  ab. Am Ausgang des Rohres stellt sich eine Temperatur von  $410^{\circ}\text{C}$  ein.

Als Kontaktmasse wurde der Katalysator I von Beispiel 2 verwendet.

Die Ausbeute an reinem Phthalsäureanhydrid beträgt  $109\text{ Gew.-%}$  und der Gehalt an Phthalid liegt bei  $0,005\text{ \%}$ .

Ohne die Isolierung des Rohres erhält man  $107\text{ Gew.-%}$  Phthalsäureanhydrid und  $0,5\text{ \%}$  Phthalid. Verwendet man ein Gemisch von  $6800\text{ m}^3$  Luft und  $270\text{ g}$  95 %iges o-Xylol, so verwendet man ein Salzbad von  $400^{\circ}\text{C}$ . Der hot spot hat eine Temperatur von  $480^{\circ}\text{C}$ . Danach fällt die Temperatur auf  $467^{\circ}\text{C}$  ab. Im isolierten Teil



steigt sie auf 474 °C und sinkt auf 417. Im anschließenden nichtisolierten Teil stellt sich eine Temperatur von 400 °C ein. Die Ausbeute an reinem Phthalsäureanhydrid beträgt 110,5 Gew.-%. Der Phthalid-Gehalt ist 0,005 Gew.-%.

Der Übergang vom nichtisolierten zum isolierten Teil des Rohres entspricht einer Erhöhung der Salzbadtemperatur von 400 auf 420 °C.

#### Beispiel 5

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol leitet man stündlich ein auf 150 °C erhitztes Gemisch aus 8,5 m<sup>3</sup> Luft und 340 g 98 %iges Xylol durch ein mit Trägerkatalysatoren gefülltes Eisenrohr von 1,5 m Länge und 25 mm lichter Weite, das sich in einem 380 °C heißen Salzbad befindet. Im ersten Drittel bildet sich ein hot spot von 470 °C.

Die Reaktionsgase gelangen in ein angeschlossenes Gefäß mit einer lichten Weite von 100 mm und einer Höhe von 200 mm. Dieses ist außen isoliert.

Das erste Rohr ist gefüllt mit Magnesiumsilikat-Kugeln mit einem Durchmesser von 6 mm, die mit 4 % der aktiven Masse von Beispiel 2 beschichtet sind. Im angeschlossenen nicht geheizten Gefäß befinden sich 1250 ccm Magnesiumsilikat-Kugeln mit einem

Durchmesser von 5,4 mm, die mit 6 % der in Beispiel 2 beschriebenen aktiven Masse beschichtet sind.

Die Ausbeute an reinem destilliertem Phthalsäureanhydrid beträgt 111 Gew.-%. Der Gehalt an Phthalid liegt unter der Nachweisgrenze.

Der Übergang von 25 mm Rohr auf ein erweitertes Gefäß entspricht einer Erhöhung der Salzbadtemperatur von 380 auf 415 °C, wobei die letztgenannte Temperatur in einem dem ersten Rohr angeschlossenen 25 mm Rohr, das die genannten 1250 ccm Katalysator enthält, gemessen wurde.

#### Beispiel 6

Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin leitet man stündlich ein auf 150 °C erhitztes Gemisch aus 6,8 m<sup>3</sup> Luft und 290 g Naphthalin durch ein mit Trägerkatalysator gefülltes Eisenrohr von 3 m Länge und 25 mm lichter Weite, das sich in einem 375 °C heißen Salzbad befindet. Die obere Hälfte des Rohres ist mit Magnesiumsilikatkugeln von 6 mm Durchmesser versehen, die mit 3 % der in Beispiel 1 beschriebenen Masse beschichtet ist, während die untere Hälfte die gleichen Kugeln enthält, die aber 6 % der in Beispiel 1 angegebenen Masse enthalten. Das Gemisch zieht von oben nach unten durch das Rohr. Man erhält reines destilliertes Phthalsäureanhydrid in einer

Ausbeute von 111 Gew.-%. Das Produkt ist frei von Naphtho-  
chinon.

Der Übergang vom oberen Katalysator zum unteren Katalysator  
entspricht einer Erhöhung der Salzbadtemperatur von 375 °C auf  
395 °C im Raum des unteren Katalysators.

Patentanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden durch Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen an Vanadinpentoxid enthaltenden Festbettkatalysatoren bei 350 bis 500 °C in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion so führt, daß das Reaktionsgemisch während der Kontaktzeit am Katalysator nach Passieren des ersten Drittels der mit dem Katalysator gefüllten Reaktorröhren schärferen Reaktionsbedingungen ausgesetzt wird, und zwar bis zu einer oberen Grenze, welche durch eine Temperaturerhöhung des Wärmeaustauschmediums um 5 - 50 °C festgelegt wird oder dieser entspricht.

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG

Rb/

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J37/02 C07C51/25

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 965 384 A (BASF AG) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) Ansprüche 1,4 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 10	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-012100 XP002151362 & JP 61 271034 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD), 1. Dezember 1986 (1986-12-01) Zusammenfassung	1,4
A	EP 0 605 142 A (DOW CORNING) 6. Juli 1994 (1994-07-06)	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 198719            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class H06, AN 1987-132018            XP002151363            &amp; JP 62 071540 A (TOYO KOGYO CO),            2. April 1987 (1987-04-02)            Zusammenfassung         </p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 00/05519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0965384 A	22-12-1999	DE 19827385 A JP 2000042423 A	23-12-1999 15-02-2000
JP 61271034 A	01-12-1986	JP 1792956 C JP 5002372 B	14-10-1993 12-01-1993
EP 0605142 A	06-07-1994	JP 6205992 A US 5418204 A	26-07-1994 23-05-1995
JP 62071540 A	02-04-1987	JP 1869563 C JP 5082256 B	06-09-1994 18-11-1993

